

PAT-NO: JP362184055A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62184055 A

TITLE: POLYAMIC ACID COMPOSITION

PUBN-DATE: August 12, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
OBA, MASAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

APPL-NO: JP61023932

APPL-DATE: February 7, 1986

INT-CL (IPC): C08L079/08, C08K003/00 , C08K005/00 , H01B003/30

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a polyamic acid compsn. which readily gives a polyimide membrane having good adhesion to substrates, a light-screening membrane having a high light-screening property, etc., containing a polyamic acid and a light absorber.

CONSTITUTION: A polyamic acid of the formula (wherein R<SB>1</SB> is a bivalent org. group and R<SB>2</SB> is a tetravalent org. group) is blended with a light absorber to obtain the desired polyamic acid compsn. As the light absorber, a black dye (e.g., Direct Deep Black XA) and an infrared absorber (e.g., PA1006, a product of Mitsubishi Kasei Co., Ltd.)

1&sim;200pts.wt. black dye and 0.1&sim;50 pts.wt. infrared absorber are used per 100pts.wt. polyamic acid. The resulting polyamic acid compsn. is dissolved in an org. solvent (e.g., N,N'- dimethylformamide). The soln. is applied to a substrate and heat-treated to obtain a polyimide membrane.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-184055

⑬ Int. Cl.

C 08 L 79/08  
C 08 K 3/00  
H 01 B 5/00  
H 01 B 3/30

識別記号

L R B  
C A C  
C A C

庁内整理番号

A-2102-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月12日

A-8222-5E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリアミド酸組成物

⑯ 特願 昭61-23932

⑰ 出願 昭61(1986)2月7日

⑱ 発明者 大場 正幸 川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 出願人 株式会社 東芝 川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代理人 弁理士 則近 憲佑 外1名

明細書

1. 発明の名称

ポリアミド酸組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリアミド酸と光吸収剤を含有することを特徴とするポリアミド酸組成物。

(2) ポリアミド酸100重量部に対し、

前記光吸収剤が黒色染料1～200重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリアミド酸組成物。

(3) ポリアミド酸100重量部に対し、

前記光吸収剤が赤外線吸収剤0.1～50重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリアミド酸組成物。

(4) ポリアミド酸100重量部に対し、

前記光吸収剤が黒色染料1～200重量部及び

赤外線吸収剤0.1～50重量部

前記のポリアミド酸組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ポリアミド酸組成物に関する。

[従来の技術]

固体電子に対する絶縁膜及びバッシャーション膜の材料、半導体集積回路の層間絶縁材料などの用途として、電気絶縁性のみならず優れた耐熱性を有するポリイミドが使用されてきた。一般に、ポリイミド膜は前駆体であるポリアミド酸を塗布し、熟処理することによりポリアミド酸をポリイミドに転化させることにより形成する。

一方、入射光の遮蔽、特に透明であることが必要な装置の一部に光遮蔽膜を設ける場合、アルミニウムやクロムなどの蒸着膜をバーニングさせて形成する方法が知られている。以下この方法について詳述する。

液晶表示電子などにみられる透明性が重要となる

該電子を正常に動作させるためには入射光を遮蔽する必要がある。光遮蔽膜としてアルミニウム蒸

着膜を用いた場合、半導体部とアルミニウム蒸着膜の間を絶縁することが必要で、このためにこれらの間に絶縁膜を設けなければならない。また、光遮蔽膜を形成するために絶縁膜上にアルミニウムを蒸着法によりフィルム形成した後、フォトエッチングを採用しなければならない。このように、製造工程が煩雑になる傾向があり、このためコストが上昇するという欠点を有している。

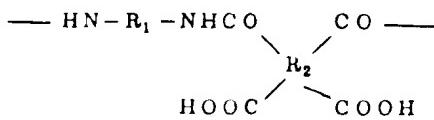
以上のような問題点を解決するためなされたものとして、特開昭60-17422号公報記載の発明がある。この発明は光遮蔽膜として染色した樹脂層を設けたものであるが、樹脂層を素子上にまず形成し、所定の個所にフォトエッチングにより成したマスクを設けてから染色するため染料の染色濃度が小さく、充分に入射光を吸収阻止することが不可能である。さらに、用いる樹脂が水に可溶であるため毒性の高い重クロム酸アンモニウム等の耐水不溶化剤を使用しなければならず、又、ポリビニルアルコール等の樹脂の耐熱性が劣る等の欠点を有している。

ことができ、光遮蔽性が高い光遮蔽膜の前駆体となるポリアミド酸組成物を提供することにある。

[問題点を解決するための手段と作用]

本発明は、ポリアミド酸と光吸収剤を含有することを特徴とするポリアミド酸組成物である。

本発明におけるポリアミド酸とは次式の繰返し構造単位



(式中  $R_1$  は二価の有機基、 $R_2$  は四価の有機基を表わす) からなる重合体である。この重合体は通常ジアミノ化合物とテトラカルボン酸二無水物との直絡合によって製造される。

ジアミノ化合物の具体例としては、m-フェニ

#### [発明が解決しようとする問題点]

前述のように、ポリイミドは固体素子の絶縁膜として用いられているが、ポリイミド膜と固体素子との接着性がよくない。このため、ポリイミド膜の前駆体であるポリアミド酸にアミノシラン、エポキシシラン、ビニルシランなどのシランカップリング剤およびチタネートカップリング剤を添加することにより、基板との接着性の向上を図っている。しかし、このようなカップリング剤は高価なものであるため、ポリイミド膜を絶縁膜として用いる場合のコストアップの要因の一つとなっている。

一方、光遮蔽膜として特開昭60-17422号公報記載の発明のように染色した樹脂層を用いた場合、光遮蔽性が低いという欠点がある。

本発明は以上のような問題点に鑑みなされたものであり、第1の目的は、基板との接着性が良好なポリイミド膜の前駆体となるポリアミド酸組成物を提供することにある。

本発明の第2の目的は、簡易な方法で形成する

ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルケトン、3,4'-ジアミノジフェニルケトン、4,4'-ジアミノジフェニルケトン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニル)-1-ベンテン、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニル)-2-ベンテン、1,4-ビス(2,2-ジメチル-p-アミノベンジル)ベンゼン、

アミノフェニル) - 1, 3, 3-トリメチルインダン、ビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノアゾベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニル尿素、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(m-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[4-(2, 2-ジメチル-4-アミノベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(2, 2-ジメチル-4-アミノベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス(アーチアミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(アーチアミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノブチル)

テトラメチルジシロキサン、ビス(アーチアミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン、ビス(アーチアミノフェニル)テトラメチルジシロキサンなどを挙げることができ、更にこれら芳香族ジアミンの芳香核の水素原子が塩素原子、フッ素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、フェニル基等から成る群より選択された少なくとも1種の置換基により置換された化合物であってもよい。また、ジメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、 $H_2N-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-NH_2$ 、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルイソプロパン、1, 4-キシリレンジアミン、2, 6-

ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノ-8-トリアジンなどを挙げることができる。

本発明においては、これらから成る群より選択された1種もしくは2種以上のものが用いられる。

テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3', 4'-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)テト

キ、更にこれら化合物の水素原子が塩素原子、フッ素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、フェニル基等から成る群より選択された少なくとも1種の置換基により置換された化合物であってもよい。本発明においては、これらから成る群より選択された1種もしくは2種以上のものが用いられる。

通常ポリアミド酸は有機溶剤の存在下に製造される。このとき用いる有機溶剤の具体例としてはN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-8-カブロラクタム、スルホラン、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミドを挙げることができる。

本発明に用いるポリアミド酸は有機溶剤の存在

下で反応して得られる化合物は、テトラカルボン酸二無水物などと挙げることができる。

この範囲で過剰もしくは不足した量で、反応温度-20~70℃の範囲および反応時間10分~20

時間の範囲の条件で作用させることにより製造し、この溶液の状態で又は得られたポリアミド酸溶液を水、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン等の貧溶剤に注入して重合体を析出せしめ、しかる後、洗浄、乾燥して取得した状態で用いることもできる。ポリアミド酸の分子量は特に制限がなく基板に塗布したとき十分な物理的強度を保持した膜が形成できる程度の大きさでよい。

本発明のポリアミド酸組成物に用いる光吸収剤は黒色染料、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤等いかなるものであってもよい。黒色染料は400～700nmの波長域において光を吸収するものであればいかなるものでもよく具体例としては住友化学製商品名、アミルブラックF-8BL、スマイトブラックGconc、ダイレクトディープブラックXA、スマフィクスブラックB、アルミブラックF-GL、スマカラーブラック8-BF、スピリットブラックNo-920、ジャパノールファストブラックDconc、スマカラーブラック

いて光を吸収するものであれば特に限定されず、具体例としては三井東圧化学製商品名 P A S リーズなどを挙げることができる。本発明において赤外線吸収剤の使用量はポリアミド酸 100 重量部に対し 0.1 ~ 50 重量部の範囲、最適には 0.5 ~ 40 重量部の範囲が好ましい。赤外線吸収剤の使用量が 0.1 重量部未満では光遮蔽効果が小さく 50 重量部を超えると塗膜性が劣り電気的性能が劣る傾向にある。

紫外顕吸収剤は4~400nmの波長域において光を吸収するものであれば特に限定されず、具体例としてはフェニルサリシレート<sup>2</sup>-tert-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-エチルヘキシル-2-ヒドロキシ-3,3,5-tri-tert-butylbenzoate<sup>3</sup>等がある。

PR-3F365, スミカカラーブラック PR-  
8T364, スミカカラーブラック PR-8T-  
363, オイルブラック Na 1, 三井東圧化学  
製商品名 ミツイ PS ブラック B, ミツイ PS  
ブラック BG, ミツイブラック EX-58, ミツイ  
ブラック EX-174, 田岡化学  
製商品名 オ  
オレオゾールファーストブラック BLNなどを挙げ  
ることができる。本発明においてはこれらの黒色  
染料に限定されるものではなく、公知の黒色染料  
を全て包含するものであり、更に二色以上の着色  
染料を使用して可視光域 400~700 nm でオ  
ブティカルブラックすなわち交連蔽を形成する方  
法も含むものである。

本発明において黒色染料の使用量はポリアミド  
量 100 重量部に対し 1 ~ 200 重量部の範囲、  
最適には 5 ~ 70 重量部の範囲が好ましい。黒色  
染料の使用量が 1 重量部未満では光遮蔽効果が小  
さく 200 重量部を超えると塗膜性が劣り、電気  
的性能が劣る傾向にある。

赤外線吸収剤は700~1500nmの波長域における

～40重量部の範囲が好ましい。紫外線吸収剤の使用量が0.1重量部未満では光遮蔽効果が小さく、50重量部を超えると塗膜性が劣り、気密的性能が劣る傾向にある。

本発明において光吸収剤は前述のような黒色染料、赤外線吸収剤あるいは紫外線吸収剤を2種以上組合せて用いることができる。

本発明においてポリアミド酸組成物は溶液の状態で用いられる。このとき用いる有機溶剤としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、N-メチルヒカブロラクタム、スルホラン、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミドを挙げることができる。更にこれら有機溶剤にポリアミド酸が析出しない範囲でメタノール、エタノール、ブロ

ートなどを添加することも可能である。ポリアミド酸溶液におけるポリアミド酸の濃度は0.1～3.0重量%の範囲、好ましくは0.5～2.0重量%の範囲である。

本発明においては更にカーボン粉末、超微粒子状二酸化ケイ素、超微粒子状酸化アルミニウム、超微粒子状酸化チタニウムなどを添加することにより、光遮蔽性を高めることができる。

また、基板との接着性をより一層向上させるために、アミノシラン、エポキシシラン、ビニルシランなどのシランカップリング剤あるいはチタネットカップリング剤を添加することもできる。

#### 実施例 1

搅拌棒、温度計、滴下ロートをセットした500mlの反応フラスコにピロメリット酸二無水物13.087g, 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物19.332gおよびN,N-ジメチルアセトアミド13.0gを仕込み充分に搅拌して0℃まで冷却した。次にこの懸濁液を0℃に保持して4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル120.12gおよび1, 4-ビ

18.422g, 2, 2-ビス[<sup>P</sup>(<sup>P'</sup>-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.525gおよびN,N-ジメチルアセトアミド36.2gを用い実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得た。次にこのポリアミド酸溶液から実施例1と同様にして膜厚0.97μmのポリイミド膜を得、その分光透過率を第2図曲線aで示した。一方、上記で得たポリアミド酸溶液100gに黒色染料ミツイPSブラックB(三井東庄化学製商品名)6.0gおよび赤外線吸収剤PA1006(三井東庄化学製商品名)1.3gを溶解した溶液から同様にして膜厚1.1μmの黒色ポリイミド膜を得た。この黒色ポリイミド膜の分光透過率は第2図曲線bで示したとおりである。

また、スイッテンク電子(薄膜トランジスタ)アレイを形成したセラミック基板に上記の黒色ポリアミド溶液を実施例1に準じて塗布して乾燥、

<sup>P</sup>(<sup>P'</sup>-アミノフェノキシ)ベンゼン17.540gをN,N-ジメチルアセトアミド17.0gに溶解した溶液を滴下ロートから徐々に滴下した。滴下終了後0～10℃で3.5時間搅拌を続けポリアミド酸溶液を得た。この溶液をガラス基板上にスピナーを用い、2000RPMで均一に塗布した後130℃で30分間乾燥して溶剤を除去し、基板から剥離して250℃で1時間加熱処理して膜厚が1.1μmのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の分光透過率は第1図曲線aで示したとおりである。一方、上記で得たポリアミド酸溶液100gに黒色染料スピリットブラックNa 920(住友化学製商品名)4.7gを溶解した溶液から同様にして膜厚1.2μmの黒色のポリイミド膜を得た。この黒色ポリイミド膜の分光透過率は第1図曲線bで示したとおりである。

#### 実施例 2

ピロメリット酸二無水物15.268g, 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物9.667g, 4, 4'-ビス(<sup>P</sup>(<sup>P'</sup>-アミノフェノキシ)ビフェニル

電子駆動特性を評価したところ10.000ルックスの白色光照射時でもゲート電圧が0ボルト以下でわずかな電流の増加が認められたが実用上は全く問題ない。

#### 実施例 3

実施例1で得た黒色染料を配合しないポリアミド酸溶液をガラス基板上にスピナーを用いて3000RPMで均一に塗布した後130℃で30分間乾燥、200℃で30分間および250℃で1時間加熱処理して膜厚0.78μmのポリイミド被膜を得た。この被膜をNTカッタナイフで2角の大きさで基板目に切り、その表面に透明粘着テープ(住友スリーエム社商品名ラピア)をはり合せてテープをひきはがすことにより基板に対する密着性を調べたところ100個の基板目は全て基板からはがれた。一方実施例1で得た黒色染料を配合し

て電子駆動のみ黒色がついた上で被膜した基板を使用した液晶表示装置を構成しスイッテンク

成し前記と同様基板に対する密着性を調べた結果、基板目の数100個に対し37個がはがれたにす

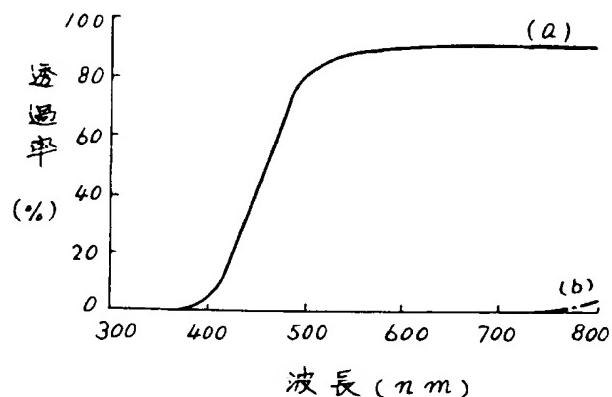
ぎなかった。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、基板との接着性が良好なポリイミド膜の前駆体となるポリアミド酸組成物を提供することができ、又、簡易な方法で形成することができ、光遮蔽性の高い光遮蔽膜の前駆体となるポリアミド酸組成物を提供することができる。

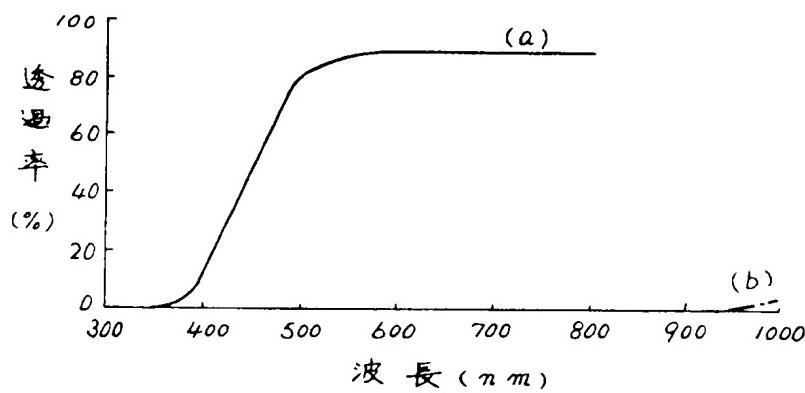
## 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明により得られる光遮蔽ポリアミド酸組成物を加熱処理することにより得られる光遮蔽ポリイミド組成物の分光透過特性を説明するための図である。



第1図

代理人弁理士則近憲佑  
同竹花喜久男



第2図